Lane Medical Library

Pharmakognostische Studien

über den

PERUBALSAM

und

seine Entstehung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Bern

von

Hans Trog

Apotheker von Thun.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler,
Berlin SW. 19.

Pharmakognostische Studien

über den

PERUBALSAM

und

seine Entstehung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Bern

von

Hans Trog

Apotheker von Thun.

Auf Antrag von Prof. Dr. Tschirch von der philosophischen Fakultät zum Drucke genehmigt.

Bern, 24. Dezember 1893.

Der Dekan

Prof. Dr. A. Rossel.

Die ältesten Angaben über die Zusammensetzung des Perubalsams, des bekanntlich von *Myroxylon Pereirae Klotzsch*, (*syn. Toluifera Pereirae Baillon, Toluifera Balsamum Linné*) gesammelten Sekretes, datieren von Stolze,[1]) der denselben in ca 60 % Perubalsamöl und 2 in Alkohol verschieden lösliche Harze zerlegte.

Richter[2]) behandelte den Perubalsam mit starker Kalilauge (1 : 1) und löste die gebildete Harzseife in Wasser. Er erhielt ebenfalls ein aromatisch riechendes Oel, welches er durch Behandeln mit 2 Teilen 75 proz. Alkohol in ein leichtes Oel, das Myriospermin, und in ein schweres, das Myroxylin zerlegte. In der alkalischen Flüssigkeit fand er Benzoësäure, Myroxylinsäure, Myriosperminsäure, α-Perubalsamharz, β-Perubalsamharz, Myroxoïn und Perubalsamaromin. Das Myriospermin schildert er als stark lichtbrechend, spez. Gew. 1,09, mit alkoholischem Kali verseift gebe es Myriosperminsäure und Harz. Das Myroxylin erhielt er als einen talgähnlichen, blumenkohlähnlich krystallisierenden Körper, der durch Verseifung Myroxylinsäure und Harz gab. α-Perubalsamharz und β-Perubalsamharz unterschied er durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol. Myriosperminsäure und Myroxylinsäure gaben beide mit rauchender Salpetersäure Bittermandelölgeruch. Alle diese Körper wurden nicht näher charakterisiert.

Genauere Angaben wurden von Fremy[3]) gemacht, der den Balsam in Alkohol von 36 ° löste und mit alkoholischem Kali versetzte, wobei Verbindungen des Harzes mit dem Kali ausfielen, während das Perubalsamöl gelöst blieb und beim Vermischen mit Wasser ausfiel. Letzteres reinigte er durch wiederholtes Lösen in Petroläther und Verdampfen des letztern. Durch Behandeln mit schwachem Alkohol und Abkühlen unter 0 ° konnte ihm ein krystallinischer Körper, das Metacinnameïn, entzogen werden, der aufserordentlich leicht schmolz. Fremy hielt ihn für Cinnamylwasserstoff, charakterisierte ihn aber nicht näher. Das von diesem krystallinischen Körper getrennte flüssige Oel nannte er Cinnameïn, aus dem er durch Verseifung mit

[1]) Stolze, Ber. 25, S. 2. 24.
[2]) Richter, J. pr. Chem. [1], 13, S. 167.
[3]) Fremy, Ann. 30, S. 326.

Kalilauge eine Säure, die er für Zimmtsäure hielt, und eine ölige Substanz, das Peruvin, erhielt, welche leichter flüchtig war als das Cinnameïn und unzersetzt destillierte. Dumas und Peligot identifizierten obige Säure als Zimmtsäure.

Zu gleicher Zeit veröffentlichte Plantamour[4]) aus Genf seine Untersuchungen über den Perubalsam, den er nach der Richter'schen Methode behandelt hatte. Das Metacinnameïn Fremy's konnte er nicht nachweisen. Das Perubalsamöl verseifte er mit alkoholischem Kali, wobei er durch fraktionierte Destillation 2 ölige Flüssigkeiten erhielt, die eine schwerer als Wasser, die er nach einer Verbrennung als zimmtsaures Aethyloxyd von der Formel $C_{22}H_{24}O_4$ identifizierte, während die andere Flüssigkeit leichter als Wasser war und die Verbrennung auf die von Fremy für das Peruvin aufgestellte Formel $C_{18}H_{24}O$ stimmte. Der Siedepunkt lag bei 205°. Im Retortenrückstand fand sich Zimmtsäure und eine in blumenkohlartigen Krystallen anschiefsende, neue Säure, die Kohlenbenzoesäure, für deren Kalksalz er die Formel $C_{15}H_{10}O_3$, $C_a O + H_2O$ aufstellte.

Kopp[5]) hielt das Cinnameïn Fremy's für identisch mit Styracin und das Peruvin identisch mit Styron. Das Metacinnameïn hielt er für die feste Modification des Styracins und das Cinnameïn für die flüssige. Die Kohlenbenzoesäure von Plantamour fand er nicht

Scharlings[1]) behandelte den Perubalsam mit Lösungen von Soda, wobei er eine feste, harzähnliche Masse und eine gelbbraune Flüssigkeit erhielt. Letztere erhitzte er im Ölbade auf 170° und destillierte das Cinnameïn mit Wasserdämpfen über. Durch Verseifung desselben mit Kalilauge erhielt er Zimmtsäure und ein Peruvin, dessen Formel nicht mit den früher aufgestellten stimmte. Durch Behandeln des Peruvin's und der Zimmtsäure mit trockenem Salzsäuregas erhielt er wieder eine dem Cinnameïn ähnliche Flüssigkeit; so erkannte Scharlings als erster den Alkoholcharakter des Peruvins. Ferner erhielt er durch Oxydation des Peruvins mit Platinmoor Benzaldehyd und schlofs daher auf die Identität des Peruvins mit Benzylalkohol. Auch glaubte er, annehmen zu müssen, das Styracin sei mit dem Metacinnameïn nicht identisch (Ansicht von Kopp), und Peruvin nicht mit Styron. Kraut[2]) und früher Strecker bestätigten die Formel Scharlings' für den Zimmtsäurebenzylester $C_{16}H_{14}O_2$ und die Identität des Peruvins mit Benzylalkohol, und nehmen an, der Körper, den Plantamour für zimmtsaures Äthyloxyd gehalten habe, sei mit Toluol und anderen Zersetzungsprodukten des Benzylalkohols verunreinigter Benzylalkohol gewesen. Das Metacinnameïn Fremy's

[4]) Plantamour, Ann. 27, S. 329.
[5]) Kopp, Ann. 76, S. 357.
[1]) Scharlings Ann. 74, S. 230; Ann. 97, S. 168.
[2]) Kraut Ann. 107, S. 208; Ann. 152, S. 129.

hält Kraut für Styracin. Kraut fraktionierte ferner das Perubalsamöl und fand Spuren freien Benzylalkohols darin; die Hauptmasse aber fand er als aus Benzoesäure-Benzylester bestehend, vom Zimmtsäure-Benzylester giebt er an, dafs er nur in geringer Menge vorkomme. Plantamour's Kohlenbenzoesäure und Kopp's amorphe Benzoesäure hält er für unreine Benzoesäure. Styracin konnte von Kraut nicht nachgewiesen werden. Das Harz ist nach seinen Untersuchungen einheitlich zusammengesetzt.

Kachler[3]) bestätigt früher geäufserte Ansichten und findet Stilben als im Perubalsam vorkommend. Nach ihm hat das Harz vanilleähnlichen Geruch und liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat viel Protocatechusäure.

Delafontaine[4]) hält das Perubalsamöl für ein Gemisch von Zimmtsäure-Benzylester und Zimmtsäure-Zimmtester (Styracin), indem er durch Verseifung Benzylalkohol vom Siedepunkt 205° und Zimmtalkohol vom Siedepunkt 222° erhielt.

Attfield[5]) fand, dafs das aus dem Perubalsambaum (Myroxylon Pereirae) freiwillig ausschwitzende Harz 77,4 % Harz, 17,1 % Gummi (ähnlich dem arabischen Gummi), 1,5 % Holzfaser und 4 % Wasser enthalte, nebst wenig flüchtigem Öl. Das Harz sei unkrystallisierbar und röte schwach Lackmus in alkoholischer Lösung. Demnach sei es verschieden von dem dem Baume entnommenen Balsam, Zimmtsäure könne ihm keine entzogen werden.

Peckolt[6]) untersuchte neben den Früchten, Blättern und dem Holze von Myroxylon Pereirae auch dessen Rinde, und fand als Bestandteile der Rinde zwei ätherische Öle, das eine schwerer als Wasser, das andere leichter als Wasser, ferner Zimmtsäure, eine wohlriechende α-Harzsäure, geruchlose β-Harzsäure, balsamische γ-Harzsäure, zimmtartig riechende δ-Harzsäure, wohlriechendes Weichharz und geruchloses Harz. Er ist der Ansicht, der ölartige Teil komme aus dem Holze, der aromatische aus der Rinde, daher sagt er auch bei der Beschreibung der Rinde, dieselbe sei aromatisch, während Flückiger in seiner Pharmakognosie die Rinde als geruchlos beschreibt.

Flückiger schreibt in seiner Pharmakognosie, III. Auflage 1891, Holz und Rinde des den Perubalsam liefernden Baumes seien nicht aromatisch, der Hauptbestandteil des Balsams sei das Cinnameïn, welches als Zimmtsäure-Benzylester zu betrachten sei. Er vermutet durch das Schwelen der Stämme werde ein Teil des Harzes so verändert, dafs der Balsam dunkelbraune Farbe annehme; ferner bemerkt

[3]) Kachler, Ber. 1869, S. 512.
[4]) Delafontaine, Zeitschr. Chem. 1869, S. 156; JB. 1868, S. 567.
[5]) Attfield, Jahresber. Chem. (Kopp u. Will) 1863, S. 557.
[6]) Peckolt, Zeitschr. österr. Apoth.-Verein 17, S. 49; Husemann, Pflanzenstoffe II, Aufl. 2, S. 1065.

derselbe, dafs das Vorkommen freier Säuren im Balsam darauf hindeute, dafs die Ester durch das Schwelen zersetzt würden.

E. Schmidt endlich wies im Perubalsam Vanillin nach.

Infolge dieser Meinungsverschiedenheiten der Autoren sind denn auch in den neuern Handwörterbüchern und Lehrbüchern, inbetreff der Zusammensetzung des Perubalsams und der Rinde, noch die verschiedensten Widersprüche vorhanden. Daher stellte ich mir die Aufgabe, einerseits noch eine gründliche, chemische Untersuchung des Perubalsams vorzunehmen, dabei aber mein Hauptaugenmerk auf den chemischen Charakter des darin enthaltenen Harzes zu richten, andererseits eine chemische und mikroskopische Untersuchung der Rinde von *Myroxylon Pereirae* zu machen, da auch inbetreff der chemischen Bestandteile der Rinde noch Widersprüche in der Litteratur vorhanden sind. Zu diesem Zwecke stellte mir Herr Prof. Tschirch ca. ein Kilo sicher bestimmter Rinde zur Verfügung, die er selbst aus Java mitgebracht hatte, und die aus den Kulturen des botanischen Gartens von Buitenzorg von daselbst kultivierten Bäumen von *Myroxylon Pereirae* stammte.

I. Chemischer Teil.

Chemische Untersuchung des Balsams.

Die früheren Autoren benutzten meistens starke Alkalien, um das Perubalsamöl von dem darin gelösten Harze zu trennen, wobei sich dann letzteres in dem Alkali löste, und somit zwei getrennte Schichten entstanden. Um nun einer wahrscheinlich dabei teilweise eintretenden Verseifung aus dem Wege zu gehen, versuchte ich zuerst mit andern Lösungsmitteln das Harz aus dem Balsam auszuscheiden und benutzte dazu Schwefelkohlenstoff.

1 kg gewöhnlicher, schwarzer Handels-Perubalsam aus dem Hause Siegfried in Zofingen, der nach genauer Prüfung sich als völlig rein und unverfälscht erwies, wurde mit 8 Teilen Schwefelkohlenstoff geschüttelt, die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen schwarzen Harze abgegossen und letzteres wiederholt mit frischen Mengen Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade am Rückflufskühler während etwa 4—5 Tagen digeriert. Die Auszüge, die durch das sich spurenweise im Schwefelkohlenstoff lösende

Harz noch immer schwach gelb gefärbt waren, wurden mit dem ersten Auszug vereinigt und der Schwefelkohlenstoff abgedampft, wobei eine dickflüssige, schmierige Masse zurückblieb. Dieser Rückstand wurde nun mit Äther aufgenommen, worin sich die Hauptmenge mit gelbbrauner Farbe löste, während nur ein kleiner Teil eines braunen Harzes ungelöst zurückblieb. Von diesem wurde die ätherische Flüssigkeit abfiltriert und mit $^1/_2$proz. Sodalösung geschüttelt, bis sie nicht mehr sauer reagierte. Dabei trat keine Verseifung ein, wie ich mich durch einen Versuch überzeugte. Dann wurde sie von der wässerigen, alkalischen Flüssigkeit getrennt und der Äther abgedampft. Es blieb eine hellbraune, sehr aromatisch riechende Flüssigkeit zurück, die mir aus unreinem Perubalsamöl (Cinnameïn) zu bestehen schien. Um letzteres rein darstellen zu können, sah ich mich leider gezwungen, wie die früheren Autoren, ebenfalls zum Petroläther zu greifen, der bekanntlich den gelösten Körpern sehr hartnäckig anhaftet und nur schwierig durch Erhitzen vollständig zu vertreiben ist. Beim Lösen dieses unreinen Cinnameïns im Petroläther schied sich noch eine kleine Menge Harz aus, von welchem leicht abfiltriert werden konnte. Nach dem Verdampfen des Petroläthers hinterblieb nur mehr ganz schwach gelblich gefärbtes Cinnameïn, welches durch mehrmaliges Lösen in gewöhnlichem Äther und Verjagen des letztern ganz frei von Petroläthergeruch erhalten werden konnte.

Cinnameïn. Das Cinnameïn, wie die Autoren das Perubalsamöl nannten, weil sie als Hauptbestandteil desselben den Zimmtsäure-Benzylester annahmen, ist zu 62—64 Proz. im Perubalsam enthalten und verleiht diesem seine flüssige, ölige Beschaffenheit. Obschon etwa 30 Proz. Harz beim unverfälschten Perubalsam im Cinnameïn gelöst sind, ist er doch nicht klebrig, harzig anzufühlen, weil das Cinnameïn nur schwer flüchtig ist; diesem gelösten Harz verdankt der Perubalsam seine braune Farbe.

Die physikalischen Eigenschaften des Cinnameïns, sowie sein Verhalten gegen Reagentien sind genügend erforscht und somit richtete ich mein Hauptaugenmerk auf seine chemische Zusammensetzung. Etwa 10 g gut gereinigtes und über Chlorcalcium getrocknetes Cinnameïn wurden im trockenen Kohlensäurestrom unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Bei sehr sorgfältigem Erhitzen

stieg das Thermometer sehr langsam aber ohne Unterbrechung bis gegen 300°, ohne dafs etwas überdestillierte. Zwischen 298—302° destillierte nun fast die ganze Flüssigkeit über und im Fraktionierkölbchen blieb nur wenig einer theerartigen, dickflüssigen Masse zurück, die beim Erkalten ganz fest wurde. Wurde die Temperatur etwas zu rasch gesteigert, oder war der Kohlensäurestrom nicht ganz konstant, so trat sofort stechender Geruch auf und die Flüssigkeit im Fraktionierkölbchen färbte sich dunkelbraun, ein Zeichen, dafs Zersetzung eingetreten war.

Nachdem ich dieses Fraktionieren einige Male mit frischen Mengen Cinnameïn wiederholt hatte, war es mir gelungen, den bei 300° übergehenden Anteil fast farblos und ohne brenzlichen Geruch zu erhalten, dagegen war der Geruch nicht mehr ganz der des ursprünglichen Cinnameïns, sondern mehr honigartig. Die Reaktion war schwach sauer, auch nachdem ich unter vermindertem Drucke destilliert hatte, und es konnten dem Öle durch schwache Alkalilösung Spuren von Zimmtsäure entzogen werden, leicht erkenntlich am auftretenden Benzaldehydgeruch beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat, welche Spuren Zimmtsäure wahrscheinlich durch Zersetzung des Esters entstanden waren und beim Fraktionieren mitgerissen wurden.

Die auf diese Weise gereinigte Fraktion wurde nun mit starker Kalilauge verseift und das resultierende Gemisch mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt, um das Alkali zu entfernen, getrocknet und der Aether vorsichtig abgedampft. Es blieb eine farblose Flüssigkeit zurück, die beim Fraktionieren glatt bei 201°—202° (uncorr.) überging. Mit Kaliumpermanganat erhitzt wurde sie zu Benzaldehyd (erkenntlich am charakteristischen Geruche) und durch Chromsäure ohne Kohlensäureentwickelung zu Benzoesäure oxydiert. Diese Eigenschaften stimmen auf den schon früher aus dem Cinnameïn isolierten Benzylalkohol.

Die vom Aether getrennte alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure übersättigt, die ausfallende Säure mit Tierkohle entfärbt und umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 121° (uncorr.) und stimmt genau auf den der Benzoesäure, die Kaliumpermanganatreaktion fiel negativ aus, folglich war keine Zimmtsäure beigemischt.

Da die Untersuchung mit der von Kraut übereinstimmte, hielt ich eine Elementaranalyse für überflüssig.

Bei keiner Fraktion konnte ich dagegen eine Spur von freiem Benzylalkohol entdecken, von dem in der Litteratur häufig die Rede ist und welchen auch Kraut bei seinen Untersuchungen erwähnte nach ihm wäre dieser freie Benzylalkohol in einer Fraktion, bei 200° übergehend, vorhanden.

Um nun den theerartigen Rückstand auf einen Gehalt an Zimmtsäure-Benzylester und Styracin zu prüfen, wurde er mit starker Kalilauge verseift und das Verseifungsprodukt mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung hinterliefs nach dem Auswaschen, Trocknen und Abdampfen des Aethers eine kleine Menge Benzylalkohol, der durch seinen Siedepunkt von 202° (unkorr.) und die Benzaldehydreaktion als Benzylalkohol indentifiziert wurde. Sämtliche Flüssigkeit ging nämlich bei 202° über und von einer höher siedenden Fraktion wurde nichts bemerkt; eventuell durch Verseifung von Styracin gebildeter Zimmtalkohol würde erst bei 250° übergegangen sein.

Beim Uebersättigen der von der Aetherlösung getrennten alkalischen wässerigen Flüssigkeit mit Salzsäure fiel eine geringe Menge einer krystallinischen Säure aus, die durch den Schmelzpunkt von 133° und die Benzaldehydreaktion als Zimmtsäure erkannt wurde.

Da es Grimaux[1]) gelungen war, den Zimmtsäure-Benzylester aus seinen Komponenten darzustellen und ihn krystallinisch zu erhalten, versuchte ich ebenfalls denselben aus dem Cinnameïn krystallinisch zu isolieren. Am zweckmäfsigsten erschien mir dazu das Destillieren des Cinnameïns unter vermindertem Drucke und im Kohlensäurestrom. Der Hauptanteil ging bei viel niedrigerer Temperatur über, aber auch bei den zuletzt übergehenden Fraktionen schied sich nichts Krystallinisches aus, nachdem sie einige Zeit an einen kühlen Ort gestellt worden waren, wahrscheinlich weil die Menge des vorhandenen Zimmtsäure-Benzylesters zu gering war und sein Schmelzpunkt sehr niedrig (bei 39°) zu liegen scheint. Um nun noch das Mengenverhältnis der beiden Ester festzustellen, führte ich auf folgende Weise eine annähernd genaue Bestimmung der darin gebundenen Benzoesäure und Zimmtsäure aus.

---

[1]) Grimmaux. Zeitschr. Chem. 1869; 157.

Das Cinnameïn, wie man es aus dem Perubalsam mit Petroläther erhält, wurde mit mäfsig starker, wässeriger Kalilauge verseift. Es wurde absichtlich nicht alkoholische Kalilauge gewählt, obschon bei dieser die Verseifung sehr rasch eintritt, weil Benzylalkohol und Zimmtsäure leicht durch alkoholische Kalilauge angegriffen werden.

Das eine Verseifungsprodukt war wieder wie früher reiner Benzylalkohol ohne Beimischung von Zimmtalkohol, der durch eventuell vorhandenes Styracin gebildet worden wäre.

Das Säuregemisch, welches nach dem Uebersättigen mit Salzsäure ausfiel, wurde mit Äther aufgenommen, derselbe abgedampft, und der Rückstand gut getrocknet. Dann wurde er in absolutem Alkohol gelöst und etwa während 2 Stunden trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis die Esterifizierung vollständig schien. Dann wurde die überschüssige Salzsäure nebst dem Alkohol vorsichtig abgedampft, der äufserst angenehm riechende Rückstand mit Äther aufgenommen und diese Ätherlösung mit schwacher Sodalösung geschüttelt, bis sie nicht mehr sauer reagirte; hierauf wurde der Äther abgedampft, die zurückbleibenden Äthylester der beiden Säuren über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Der gröfsere Anteil, etwa drei Viertel ging beim Siedepunkt des Benzoesäureäthylester, bei 212° C., über, dann stieg das Thermometer allmälig, erreichte aber den Siedepunkt des bei 271° C. siedenden Zimmtsäureäthylesters nicht. Erst nach wiederholter Fraktionierung dieses letzten Viertels ging nur 1 Tropfen bei 270° über, während der übrige Teil zwischen 212°—270° C. siedete. Der bei 270° C. übergegangene Tropfen gab, wiederum verseift, mit Kaliumpermanganat erhitzt, die für die Zimmtsäure charakteristische Benzaldehydreaktion; der bei 212° C. übergegangene Anteil lieferte nach der Verseifung Benzoesäure vom richtigen Schmelzpunkt von 1°12 C.

Eine andere Portion des ursprünglichen Cinnameïns hatte ich unterdessen während einiger Wochen strenger Winterkälte ausgesetzt mit der Absicht, etwa vorhandenes Styracin oder sonstige krystallinische Körper auskrystallisieren zu lassen. Es schieden sich in der That weifse Flocken aus, die vorsichtig abgepreſst und mit kaltem Alkohol von dem anhängenden flüssigen Cinnameïn befreit und nachher im Exsikkator getrocknet wurden. In Aether

und heissem Alkohol waren sie löslich, aus letzterem Lösungsmittel fielen sie wieder beim Erkalten in Flocken, aber nicht krystallinisch, aus. Der Schmelzpunkt lag bei 80° C., also viel höher als der des Styracins, das Aussehen war wachsartig, so dafs der Gedanke nahe lag, es möchte ein aus dem Korke der Rinde stammendes Wachs sein. Ueberhaupt war der Körper nur in so geringer Menge vorhanden, dafs ich ihn nicht weiter untersuchen konnte.

Da Miller[1]) im Styrax und Lüdy[2]) in der Benzoe den Zimmtsäurephenylpropylester nachgewiesen hatten und diese Drogen dem Perubalsam nicht sehr unähnliche Zusammensetzung haben, so schien es mir wünschenswert, auch im Perubalsam auf diesen Ester zu fahnden. Ich wählte die auch von Lüdy angewendete Methode und destillierte etwa 300 g Cinnameïn mit Wasserdämpfen über, wobei ich durch stetiges Erwärmen des Destillationskolbens eine zu grofse Wasseransammlung verhinderte. Nachdem ich diese Destillation während etwa 3 Wochen fortgesetzt hatte, war alles Cinnameïn mit dem Wasser überdestilliert und im Kolben nichts Beachtenswertes zurückgeblieben, somit war der gesuchte Ester nicht vorhanden.

Untersuchung des Harzes.

Das durch Schwefelkohlenstoff ausgeschiedene Harz wurde, wie anfangs erwähnt, so lange mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, bis es demselben keine saure Reaktion mehr verlieh, d. h. bis alle freie Säure entfernt war. Dann wurde es mit viel Alkohol digeriert, wobei sich der gröfste Teil löste mit Ausnahme von nur einer kleinen Menge theerartiger Substanz, die sich an die Wandungen des Kolbens ansetzte. Da dieselbe nur in geringer Menge vorhanden und zudem in Natronlauge löslich war, schenkte ich ihr weiter keine Beachtung. Sie war wahrscheinlich durch den Schwelungsprozefs des Balsambaumes entstanden. Denn bekanntlich wird der Perubalsam in der Weise gewonnen, dafs die Bäume mit flachen Aexten geklopft werden, bis sich die Rinde teilweise zerfetzt losgelöst hat, diese Stellen sodann mit Pechfackeln angebrannt werden und der Baum nun einige Zeit der Ruhe überlassen wird, worauf der Balsam auszufliefsen beginnt und durch um den Baum gewickelte Lappen aufgesogen wird.

[1]) Miller, Ann. Chem. B. 188 S. 201.
[2]) Lüdy, Arch. Pharm. 1893.

Obige alkoholische Harzlösung wurde eingedampft, das Harz in 2proz. Natronlauge gelöst und in diese alkalische Harzlösung Kohlensäure eingeleitet, wobei das Harz sich als hellbraunes, flockiges Pulver wieder ausschied. Dieses wurde ausgewaschen, und um es noch reiner zu erhalten, noch mehrmals in Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure wieder ausgefällt. Wurde die alkalische Lösung rasch mit einem Ueberschufs von Salzsäure ausgeschieden, so fiel das Harz zusammengeballt und infolge dessen natürlich dunkler gefärbt aus. Mit Kohlensäure ausgefällt und getrocknet stellt das Peruresin ein hellbraunes, leichtes, schwach aromatisch riechendes Pulver dar, welches sich leicht in Alkohol, Alkalien, Eisessig, Chloroform und Aceton löst, nicht in Petroläther, nur wenig in Aether. Mit Wasser erwärmt ballt es sich zusammen und schmilzt bei ungefähr 70—80° C. zu einer braunen, klebrigen Masse zusammen, beim Erkalten läfst es sich kneten und in lange Fäden von schokoladenbrauner Farbe ausziehen. Mit Wasser gekocht nimmt das Wasser saure Reaktion an, obschon die Lösung des Harzes in Alkohol vorher vollständig neutral reagierte, und beim völligen Erkalten des Wassers schieden sich kleine, sauer reagierende Kryställchen aus. Es mufste also hier eine Spaltung eingetreten sein und in Berücksichtigung der auch bei anderen Harzen im pharmazeutischen Institut in Bern gemachten Erfahrungen vermutete ich, es hier mit einem Harzester zu thun zu haben.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs das Harz durch Lösen in 2proz. Natronlauge und nachheriges Ausfällen mit Salzsäure gar nicht verseift wird, stellte ich mir, um das umständliche Verfahren mit Schwefelkohlenstoff zu umgehen, gröfsere Mengen Reinharz nach der von Kraut[1]) eingeschlagenen Methode dar.

Perubalsam wurde in viel Aether gelöst, wobei sich etwa 4 Proz. einer braunen, harzigen Substanz ausschieden, die sich an der Luft sofort schwarz färbte und allmählich in eine schwarze, pechartige Masse überging, die ich nicht weiter beachtete. Mit Kaliumpermanganat erhitzt gab sie keinen Benzaldehydgeruch, während dieser beim Reinharz deutlich auftrat; wahrscheinlich war es dieselbe Substanz, wie ich sie nach der früheren Methode erhalten hatte. Sie mag wohl durch den Schwelungsprozefs entstanden sein.

1) Kraut, Berl. Ber. 2, 180.

Die ätherische Lösung wurde dann mit 2 proz. Natronlauge geschüttelt, in welcher sich das Harz löste, während das Cinnameïn im Aether gelöst blieb; bei Anwendung von viel Aether trennten sich beide Lösungen deutlich in 2 Schichten. Die alkalische Harzlösung wurde dann mit Salzsäure übersättigt, wobei sich das Harz mit dem im Perubalsam frei vorkommenden Säuren ausschied. Das Harz wurde sodann mit warmem Wasser solange ausgewaschen, bis letzteres keine saure Reaktion mehr zeigte, hierauf in 10—15 proz. Natronlauge gelöst und durch tagelanges Kochen verseift. Trotzdem alle 2 Tage etwa das Harz mit Salzsäure ausgefällt, von der frei gewordenen, krystallinischen Säure befreit und sodann mit frischer Natronlauge weiter verseift wurde, dauerte eine vollständige Verseifung 1—2 Wochen. Hierbei schieden sich einerseits immer frische Mengen einer krystallinischen Säure aus, andererseits war bei jedem Ausfällen das Harz heller gefärbt, ballte sich immer weniger zusammen, und war schliefslich nach der vollständigen Verseifung sandig pulverig anzufühlen und auch in kochendem Wasser nicht mehr zusammenschmelzend. In Natronlauge gelöst gab es mit Kaliumpermanganat erhitzt keinen Benzaldehydgeruch mehr, während dieser beim unverseiften Harz deutlich auftrat. Zur Ermittlung der an das Harz gebundenen Säure hatte ich dieselbe nach jeder Ausfällung sorgfältig auf einem Filter gesammelt, sowie auch das vom Harz jeweilen abfiltrierte Wasser und Waschwasser. Letzteres wurde alkalisch gemacht, bis auf die Hälfte eingedampft, die krystallinische Säure wieder durch Salzsäure ausgeschieden und mit der früher erhaltenen vereinigt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heifsem Wasser und Entfärben mit Tierkohle erhielt ich sie endlich in blendend weifsen Krystallnädelchen, die mit Kaliumpermanganat erhitzt deutlichen Benzaldehydgeruch entwickelten und den der Zimmtsäure entsprechenden Schmelzpunkt von 133° C zeigten.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1280 g Substanz gaben 0,3410 g CO_2 und 0,0642 g H_2O

berechnet für $C_9H_8O_2$	gefunden
C ..... 72,9 Proz.	72,6 Proz.
H ..... 5,4 Proz.	5,5 Proz.

Die durch Verseifung des Harzes erhaltene Säure erwies sich somit als Zimmtsäure.

Da ich neben der Zimmtsäure noch Benzoesäure vermutete, dampfte ich die Mutterlauge noch weiter ein, bis ich nach wiederholtem Eindampfen derselben und Ausfällen der Säure in der That eine krystallinische Säure erhielt, die die Zimmtsäurereaktion nicht gab. Diese wurde alsdann in Aether aufgenommen, derselbe abgedampft, die zurückbleibende Säure getrocknet und zwischen zwei Uhrgläsern sublimiert. Sie zeigte den der Benzoesäure entsprechenden Schmelzpunkt von 121 ° C. Die Elementaranalyse ergab:

0,1916 g Substanz gaben 0,4848 g CO_2 und 0,0825 H_2O

berechnet für $C_7H_6O_2$	gefunden
C ..... 68,85 Proz.	68,9 Proz.
H ..... 4,9 Proz.	4,7 Proz.

Die Zahlen stimmen auf die Formel der Benzoesäure.

Ihre Menge war sehr gering im Gegensatz zu der weit vorherrschenden Zimmtsäure.

Auf diese Weise war es mir also gelungen, aus dem neutralen Harze des Perubalsams durch anhaltendes Kochen 2 Säuren abzuspalten; dabei hatten sich auch, wie schon erwähnt, das Aussehen und die Eigenschaft des Harzes geändert, so dafs der Gedanke nahe lag, dafs ich es bei diesem Verseifungsprodukt wie bei der Benzoe mit einem Harzalkohol zu thun hätte, welchen Harzalkoholen Tschirch[11]) den Namen Resinole gegeben hat.

Zuerst stellte ich mir nun gröfsere Mengen davon dar, indem ich das wochenlange Verseifen in der Weise umging, dafs ich in die Lösung des ursprünglichen Harzes in konz. Natronlauge gespannte Wasserdämpfe einleitete, wobei nach 2—3 Tagen die Verseifung eine vollständige war. Nun führte ich mit meinem verseiften Harze die Lüdy'schen Benzoresinol- und Resinotannolreaktionen aus. Die erstere besteht darin, dafs das Harz in verdünnter Kalilauge gelöst und sodann mit ganz konz. Kalilauge versetzt wird, wobei ein amorpher Niederschlag ausfallen soll, der bei längerem Kochen krystallinisch wird.

Eine weitere Reaktion auf Benzoresinol besteht darin, dafs das verseifte Harz in Alkohol gelöst, mit der 10fachen Menge frisch bereiteter Kalkmilch versetzt und sodann das Gemisch auf dem Wasserbade unter Umrühren bis zur staubigen Trockne eingedampft

[11]) Tschirch Pringsheim's Jahrb. B.XXV. H. 3, und dieses Archiv 1893.

wird. Der fein pulverisierte Rückstand wird hierauf am Rückflufskühler mit Alkohol gekocht, derselbe abfiltriert und das Filtrat in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei sich ein weifser, flockiger Niederschlag von Benzoresinol ausscheiden soll. Beide Benzoresinolreaktionen fielen bei meinem Harzalkohol negativ aus, nicht aber die Resinotannolreaktion. Diese besteht darin, dafs das Resinotannol in alkoholischer Lösung durch alkoholische Kalilauge als brauner Niederschlag ausgefällt wird, welcher an der Luft sich unter Wasseraufnahme schwarz färbt und allmälig zerfliefst, wobei sich durch die Kohlensäure der Luft wieder freies Resinotannol abspaltet. Diese Eigenschaften hatte mein Harz in vollstem Mafse, sodafs es mir gelang durch wiederholtes Ausfällen, Eindampfen, Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit alkoholischem Kali das Harz fast quantitativ in diese Verbindung überzuführen. Diese Kaliumverbindung ist leicht löslich in Wasser und durch Säure wird das ursprüngliche Harz wieder abgespalten. Die übrigen Eigenschaften, sowie die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Resinotannols aus Benzoe ziemlich ähnlich, aber doch nicht ganz übereinstimmend; auch ist die elementare Zusammensetzung, wie wir sehen werden, eine andere, daher gab ich meinem Körper den Namen Peruresinotannol.

Peruresinotannol.

Seine Eigenschaften sind folgende: Hellbraunes, leichtes, geruchloses Pulver, beim Reiben nur unbedeutend elektrisch, neutral reagierend. In Wasser sinkt es zu Boden und schmilzt beim Erwärmen des Wassers nicht zusammen, auch nicht in kochendem Wasser. Mit brauner Farbe ist es löslich in verdünnten und konzentrierten Alkalien, Alkalicarbonaten, in Aceton, Eisessig und Alkohol, bei starkem Verdünnen mit Wasser fällt es aus den beiden letztern Lösungsmitteln wieder aus. Spurenweise ist es löslich in Schwefelkohlenstoff und Äther, gar nicht in Petroläther. Bei schwachem Erwärmen ist es löslich in Cinnameïn, und zwar mit brauner Farbe, durch Alkohol wird es aus dieser Lösung nicht ausgeschieden, wohl aber durch Äther. Aus keinem seiner Lösungsmittel, Eisessig, Aceton, Alkohol konnte es krystallisiert erhalten werden. In alkoholischer Lösung wird es, wie schon erwähnt,

durch alkoholisches Kali als armorphe, leicht wasserlösliche Kaliumverbindung ausgeschieden. In konz. Schwefelsäure ist es mit tief rotbrauner Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich beim Erwärmen weinrote Flocken aus, welche von Äther nicht aufgenommen werden. Diese Lösung in konz. Schwefelsäure wurde auf ihr spektralanalytisches Verhalten nach der Versuchsanordnung, die von Tschirch[1]) angegeben wurde, und mit dem dort abgebildeten Apparate geprüft. Dünne Schichten einer Lösung von Peruresinotannol in konz. Schwefelsäure absorbieren Violett und Blau bis zur Wellenlänge $\lambda = 450\ \mu$; bei Vergrößerung der Schichtendicke erscheint ein undeutlich begrenztes, breites Band ungefähr zwischen $\lambda = 550$ bis $\lambda = 500\ \mu$, welches sehr bald mit der Endabsorption des Blau zusammenfließt. Bei dieser Schichtendicke wird Rot, Gelb und Grün zwischen $\lambda = 700$ und $550\ \mu$ durchgelassen, Blau zwischen $\lambda = 500$—$460\ \mu$ nur sehr schwach. Bei weiterer Erhöhung der Schichtendicke rückt die Endabsorption bis $\lambda = 480\ \mu$, und das Band verschmilzt vollständig damit. Dicke Schichten lassen nur Rot zwischen $\lambda = 610$ bis $560\ \mu$ durch. Jedenfalls ist ein deutliches Band zwischen $\lambda = 600$ bis $680\ \mu$ nicht anzunehmen, wenn schon Andeutungen davon vorhanden sind. Nach dem Verdünnen mit wenig Wasser erhält man eine mattrote Lösung, die, spektralanalytisch geprüft, deutliche Bänder nicht erkennen läßt.

Vermischt man eine Lösung von Peruresinotannol in Aceton mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, so wird die gelbliche Lösung rötlich-braun, und die im durchfallenden Lichte rot erscheinende Lösung zeigt nunmehr ein undeutliches, mattes Band bei der Linie D.

In konz. Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Stickoxyddämpfen zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Mit konz. Salzsäure färbt es sich glänzend schwarz, eine Eigenschaft, die es mit den Eichenphlobaphenen[2]) teilt. Ebenso weisen die folgenden Reaktionen auf seine Gerbstoffnatur hin. Mit Eisenchlorid entsteht in der alkoholischen Lösung, die bis zur eintretenden Trübung mit Wasser versetzt ist, ein rotbrauner Niederschlag, mit Bleiessig ein schmutzig gelb-weißer Niederschlag und mit Kalium-

[1]) Tschirch, Archiv d. Pharm. 1884, S. 136.
[2]) Böttinger, Ann. Chem. 202, 278.

bichromat ein braun-gelber. Beim Erhitzen sintert es zusammen und zersetzt sich allmälig, sodafs von einer Schmelzpunktbestimmung nicht die Rede sein kann.

Obige Reaktion mit Bleiessig benutzte ich, um das Peruresinotannol analysenrein zu erhalten. Es wurde in Alkohol gelöst und mit Bleiacetatlösung versetzt, der entstandene Niederschlag ausgewaschen und noch feucht in Alkohol suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wurde vom schwarzen Schwefelblei abfiltriert, das braune Filtrat mit viel Wasser und Salzsäure versetzt und der Alkohol abgedampft. Das ausgeschiedene Harz wurde sodann solange in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure ausgefällt, bis es nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Platinblech geglüht, keinen Rückstand mehr hinterliefs. Mit metallischem Natrium geglüht, konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden.

I. 0,2912 g Substanz über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,7362 g CO_2 und 0,1682 g H_2O
II. 0,3144 g derselben Substanz gaben 0,7858 g CO_2 und 0,1782 g H_2O
III. 0,2970 g Substanz bei 110° getrocknet gaben 0,7422 g CO_2 und 0,1676 g H_2O
IV. 0,3182 g Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,7950 g CO_2 und 0,1788 g H_2O
V. 0,2882 g Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,7292 g CO_2 und 0,1630 g H_2O
VI. 0,3027 g Substanz bei 130° getrocknet gaben 0,7610 g CO_2 und 0,1706 g H_2O

Gefunden:

	I	II	III	IV	V	VI
C =	68,82 %	68,16 %	68,14 %	68,13 %	68,97 %	68,5 %
H =	6,42 %	6,29 %	6,26 %	6,22 %	6,28 %	6,24 %

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_5$

C = 68,3 %
H = 6,3 %

Aus diesen Zahlen wurde für das Peruresinstannol die Formel $C_{18}H_{20}O_5$ berechnet.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode auszuführen, war nicht möglich, da sich Peruresinotannol sowohl in Eisessig als in geschmolzenem Phenol mit tief rotbrauner Farbe löst und dadurch ein genaues Beobachten des Erstarrungspunktes verhindert wird.

Peruresinotannolkaliumverbindung. Peruresinotannol wurde in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge versetzt, die ausgeschiedene Kaliumverbindung wurde möglichst bei Luftabschluſs solange mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis derselbe ungefärbt abfloſs und keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Sodann wurde der Niederschlag bei sehr gelinder Wärme getrocknet und in einen Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkalk gebracht. Die Eigenschaften dieser Kaliumverbindung habe ich schon oben geschildert.

Behufs der Kaliumbestimmung wurde die Verbindung in einer Platinschaale sorgfältig verascht, das Kali mit reinem Ammonsulfat in Kaliumsulfat übergeführt und als solches gewogen.

I. 1,1208 g Substanz, bei 130° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet, ergaben 0,2795 g K_2SO_4

II. 1,9618 g derselben Substanz ergaben 0,4935 g K_2SO_4

III. 1,4220 g derselben Substanz ergaben 0,3449 g K_2SO_4

	Gefunden			Berechnet für die Formel
	I	II	III	$C_{18}H_{19}O_5K$
K =	11,18 %	11,3 %	10,8 %	11 %

Die Menge des gefundenen Kaliums stimmt auf eine Monokaliumverbindung.

Um nun noch einen etwaigen Wassergehalt zu bestimmen, wurde frisch bereitetes Peruresinotannolkalium bei 105° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Es konnte keine Gewichtsabnahme konstatiert werden, somit käme dem Peruresinotannolkalium die Formel $C_{18}H_{19}O_5K$ zu.

Acetylierung des Peruresinotannols. Zuerst wurde dasselbe in Eisessig gelöst und einen Tag lang am Rückfluſskühler erhitzt, und sodann in kaltes Wasser ausgegossen. Der ausgeschiedene Körper schien in seinen physikalischen Eigenschaften verändert zu sein, indem er nur noch teilweise in Alkohol löslich war. Um eine vollständigere Acetylierung zu erreichen, wurde Peruresinotannol in Essigsäureanhydrid gelöst und im zugeschmolzenen Glasrohr während 48 Stunden auf 150° C erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck bemerkbar und die braunrote Flüssigkeit schien keinerlei Veränderung erlitten zu haben. Beim Ausgieſsen in Alkohol aber schied sich die Harzverbindung als hellgelb gefärbtes Pulver aus und die überstehende Flüssigkeit war nur mehr schwach

gelblich gefärbt. Die erhaltene Verbindung wurde nun mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen, bis keine Essigsäure mehr nachzuweisen war, und getrocknet.

Ihre Farbe ist heller als die des freien Peruresinotannols und sie ist völlig unlöslich geworden in kaltem und heifsem Alkohol, sowie in kalter Natronlauge. Leicht löslich ist die Acetylverbindung in Aceton, Chloroform und Eisessig, allmälig in heifser Natronlauge, wobei nach längerem Kochen Verseifung eintritt. Nach vollständiger Verseifung konnten einerseits Essigsäure durch die gewöhnlichen Reaktionen (Kakodylreaktion, Essigätherreaktion) und andererseits das ursprüngliche Peruresinotannol als Verseifungsprodukte nachgewiesen werden. Aus keinem seiner Lösungsmittel, Aceton, Chloroform, Eisessig, konnte das Acetylderivat krystallisiert erhalten werden. Mit konz. Salzsäure giebt es die schwarze Färbung nicht, d. h. die Gerbstoffnatur des Peruresinotannols ist durch den Eintritt der Acetylgruppe masquiert.

Die Elementaranalyse der vorsichtig getrockneten Substanz, im Sauerstoffstrome ausgeführt, ergab folgende Zahlen:

I. 0,2254 g Substanz gaben 0,5560 g CO_2 und 0,1247 g H_2O
II. 0,2976 g Substanz gaben 0,7332 g CO_2 und 0,1590 g H_2O

Gefunden:		Berechnet für die Formel
I	II	$C_{18}H_{19}O_5CH_3CO$
C = 67,25 %	67,14 %	C = 67,03 %
H = 6,12 %	5,95 %	H = 6,15 %

Die erhaltenen Prozentzahlen stimmen auf eine Monoacetylverbindung von der Formel $C_{18}H_{19}O_5CH_3CO$.

Benzoylierung des Peruresinotannols. Dasselbe wurde in Aether suspendiert, in welchem eine genügende Menge Benzoesäure gelöst war, und einige Stunden trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Der Aether färbte sich allmälig braun, indem sich das Harz darin zu lösen anfing. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb eine braun-schwarz gefärbte, aromatisch riechende Masse zurück, die auf keinerlei Weise frei von überschüssiger Benzoesäure erhalten werden konnte, indem wahrscheinlich an der Luft teilweise Rückwärtsverseifung eintrat. Ich versuchte es daher mit einer andern Methode. Peruresinotannol wurde in etwa 15 proz. Natronlauge gelöst und diese Lösung vorsichtig mit einem ganz kleinen Ueberschufs von Benzoylchlorid versetzt, sodafs das Gemisch eben

schwach sauer reagierte. Es fiel ein hellgelbes Pulver aus, welches in Bezug auf seine Farbe und die physikalischen Eigenschaften sehr dem Acetylderivat glich. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz analoge, indem sich dieses Derivat im Gegensatz zum Peruresinotannol nicht in kaltem oder heifsem Alkohol löst, ebensowenig in kalter Natronlauge und Ammoniak. In Aceton, Chloroform, Cinnameïn und in heifser Natronlauge ist es löslich, spurenweise auch in Aether. Durch Auswaschen mit Alkohol und nachher mit Wasser konnte es leicht frei von Benzoylchlorid und aschefrei erhalten werden. Das Trocknen mufs sehr sorgfältig geschehen, da es sich schon bei 80° C teilweise zersetzt unter Abspaltung von freier Säure.

Die Elementaranalyse, im Sauerstoffstrom ausgeführt, ergab folgende Zahlen:

I. 0,2352 g Substanz, sorgfältig getrocknet, ergaben 0,6130 g CO_2 und 0,1140 g H_2O

II. 0,2504 g derselben Substanz ergaben 0,6623 g CO_2 und 0,1245 g H_2O

Gefunden:		Berechnet für die Formel
I	II	$C_{18}H_{19}O_5C_6H_5CO$
C = 71,04 %	72,1 %	C = 71,4 %
H = 5,51 %	5,5 %	H = 5,7 %

Die erhaltenen Prozentzahlen stimmen auf eine Monobenzoylverbindung von der Formel $C_{18}H_{19}O_5C_6H_5CO$.

Krystallisiert konnte das Benzoylderivat aus seiner Lösung in Aceton und Chloroform nicht erhalten werden; mit konz. Salzsäure zeigt es nicht die glänzend schwarze Färbung wie das Peruresinotannol, d. h. der Gerbstoffcharakter wird auch durch den Eintritt der Benzoylgruppe maskiert. Durch Verseifung erhielt ich wieder die beiden Komponenten, Peruresinotannol und Benzoesäure vom Schmelzpunkt von 121° C.

Cinnamylderivat. Es schien mir interessant, auch ein Cinnamylderivat darzustellen behufs Vergleichung mit dem ursprünglichen, im Perubalsam vorkommenden Harze. Da die Darstellung des reinen Cinnamylchlorids eine sehr umständliche ist, stellte ich mir ein unreines Cinnamylchlorid in der Weise dar, dafs ich Phosphorpentachlorid und Zimmtsäure aufeinander einwirken liefs, wobei sich die beiden Substanzen zu einer sauren, an der Luft rauchenden Flüssigkeit vereinigten. Mit diesem unreinen Cinnamylchlorid ver-

setzte ich eine Lösung von Peruresinotannol in 15 prozent. Natronlauge analog der Darstellungsweise des Benzoylderivats, jedoch vermied ich sorgfältig einen Ueberschufs von Cinnamylchlorid, da sonst durch die saure Flüssigkeit auch unverändertes Peruresinotannol ausgeschieden wurde. Es gelang mir, auf diese Weise ein hellgelbes Pulver auszufällen, welches nicht mehr dieselben Eigenschaften hatte wie das Peruresinotannol. Es ist nur langsam und nur in sehr viel Alkohol und Äther löslich, teilweise in Aceton und in kalter Natronlauge, völlig löslich in Chloroform. Zur Reinigung wurde es in Chloroform gelöst und mit Petroläther ausgefällt und sodann mit Ammoniak, in welchem es völlig unlöslich ist, ausgewaschen, bis es keine saure Reaktion mehr zeigte. Doch gelang es mir nicht, trotz wiederholten, sorgfältigen Auswaschens, ein aschefreies Produkt zu erhalten, daher mufste ich auf eine Elementaranalyse verzichten. Durch Verseifung erhielt ich wieder Peruresinotannol und Zimmtsäure vom Schmelzpunkt von 133° C., ein Beweis, dafs Zimmtsäure in das Molekül eingetreten war.

Indem es mir nun gelungen ist, Acetyl-, Benzoyl- und Cinnamylgruppen in das Peruresinotannol einzuführen, so wäre das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in demselben bewiesen, folglich auch seine Alkoholnatur und die Esternatur des unverseiften, ursprünglichen Perubalsamharzes, da dasselbe ja durch Verseifung in den Alkohol Peruresinotannol und in Zimmtsäure neben Spuren von Benzoesäure gespalten wird.

Da nach meinen Analysen einerseits nur 1 Sauerstoffatom als Hydroxylgruppe vorhanden sein kann, andererseits das Vorhandensein einer Carboxylgruppe wegen der neutralen Reaktion des Peruresinotannols zum mindesten nicht wahrscheinlich ist, so war es von Interesse, auf das Vorhandensein einer Aldehyd- oder Ketongruppe zu prüfen.

Verhalten gegen Hydroxylaminchlorhydrat. Peruresinotannol wurde in genügender Menge Alkohol gelöst und mit Hydroxylaminchlorhydrat einige Stunden am Rückflufskühler gekocht unter Zugabe von etwas Natronlauge. Dann wurde das Gemisch in Wasser ausgegossen, der ausfallende braune Niederschlag gut ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Das

Produkt erwies sich als stickstofffrei, somit hatte keine Oximbildung stattgefunden.

Bromierungsversuch des Peruresinotannols. Dasselbe wurde in konz. Essigsäure gelöst und tropfenweise Brom zugefügt. Zuerst schieden sich dunkelgefärbte Flocken aus, die sich nach weiterem Zusatz von Brom wieder zu einer tief rotbraunen Flüssigkeit lösten; dabei erwärmte sich das Gemisch auf etwa 60° C. und es entwickelten sich Dämpfe von Bromwasserstoff. Es wurde nun noch soviel Brom zugefügt, bis nach gehörigem Schütteln die Bromdämpfe über der Flüssigkeit nicht mehr absorbiert wurden. Dann wurde das Ganze auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heifsem Alkohol aufgenommen und in Wasser ausgegossen. Es schied sich ein braunroter Niederschlag aus, der gut ausgewaschen und getrocknet ein braunrotes Pulver bildet, in welchem sich nach dem Glühen mit Kalk durch Silbernitrat ein starker Bromgehalt nachweisen liefs. Dieses Bromderivat ist löslich in Alkohol, teilweise in Aether und Chloroform. Ein krystallisiertes oder einheitliches Produkt mit konstantem Bromgehalt gelang mir nicht zu erhalten.

Verhalten von Peruresinotannol gegen konz. Salpetersäure. Peruresinotannol wurde in einer Schale mit 30 proz. Salpetersäure übergossen und schwach erwärmt, wobei sich Ströme von Stickstoffoxyden entwickelten, während das Harz sich braunschwarz färbte und nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade sich schliefslich zu einer braungelben Flüssigkeit löste. Diese wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, worin er sich leicht löste, sodann wieder eingedampft und dieses mehrmals wiederholt, bis alle freie Salpetersäure abgedampft war. Dann wurde der gelbbraune Rückstand in wenig Wasser gelöst und zur Krystallisation gestellt. Bald hatten sich ziemlich grofse Krystalle ausgeschieden, die von der Mutterlauge getrennt und umkrystallisiert wurden. Nach dem Entfärben mit Tierkohle wurden sie ganz farblos erhalten und erwiesen sich durch die bekannten Reaktionen als Oxalsäure. In Wasser gelöst und mit Essigsäure angesäuert fiel durch Chlorcalcium der charakteristische, weifse Niederschlag von Calciumoxalat aus; einige Krystalle in einem Probierröhrchen mit konz. Schwefelsäure erhitzt, entwickelten Kohlen-

säure, die sich durch ihre Eigenschaft, Kalkwasser zu trüben, verrieth.

Die Mutterlauge war intensiv gelb gefärbt und hatte stark bitteren Geschmack, Wolle und Seide wurden dauernd gelb gefärbt. In wenig Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und mit einer konz. Cyankaliumlösung versetzt, entstand eine dunkelrote Färbung und beim Erkalten schieden sich braunrote Schuppen aus. Diese Eigenschaften und Reaktionen der Mutterlauge weisen auf einen Gehalt an Pikrinsäure hin.

Da offenbar, wie die der Bildung von Oxalsäure zeigt, die Oxydation eine zu energische war, so wiederholte ich den Versuch, indem schwächere Salpetersäure verwendete. Dabei war die Reaktion weniger heftig und es bildete sich keine Oxalsäure mehr, sondern das Peruresinotannol wurde in Pikrinsäure übergeführt, die in gelben Kryställchen von bitterem Geschmack und den obigen Eigenschaften erhalten wurde.

Vanillinnachweis im Perubalsam.

Perubalsam wurde in Aether gelöst und, wie schon bei der Darstellung des Harzes geschildert, mit viel verdünnter Natronlauge geschüttelt. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde das Harz und ein Teil der frei vorkommenden Säure durch Salzsäure ausgeschieden, die schwach saure Lauge an einen kühlen Ort gestellt, um möglichst die freie Säure auskrystallisieren zu lassen. Dann wurde von den Krystallen abfiltriert und die Flüssigkeit mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherauszüge wurden sodann anhaltend und wiederholt mit einer konz. wässerigen Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt und die Sulfitlaugen mit einem Gemisch von 3 Volumteilen konz. Schwefelsäure und 5 Volumteilen Wasser versetzt. Nachdem die Entwickelung von schwefliger Säure nachgelassen hatte, wurde noch schwach erwärmt, um letztere vollständig auszutreiben, und nach dem völligen Erkalten der sauren Laugen wurden diese wiederholt mit Aether anhaltend ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein geringer, gelbgefärbter Rückstand zurück, aus welchem durch Sublimation zwischen 2 Uhrgläsern prachtvolle Büschelchen von Krystallnädelchen erhalten wurden, die sich durch die Farbenreaktionen mit Pyrogallol und Salzsäure, mit Phloro-

glucin und Salzsäure, ferner durch den Schmelzpunkt von 74° C., sowie durch den chrakteristischen Geruch als Vanillin erwiesen. Vanillin war schon von E. Schmidt[1]) im Perubalsam nachgewiesen worden war. Der Prozentgehalt an Vanillin betrug 0,046—0,05 Proz.

Freie Säure des Perubalsams.

Als frei im Perubalsam vorkommend wird gewöhnlich Zimmtsäure angegeben. Da es mir von einigem Interesse schien, zu untersuchen, ob neben Zimmtsäure auch Benzoesäure frei vorkomme, so schüttelte ich Perubalsam so lange wiederholt mit Wasser von etwa 40° C. aus, bis die letzten Portionen keine saure Reaktion mehr zeigten. Dann wurden diese Auszüge vereinigt, alkalisch gemacht, auf ein geringes Volumen eingedampft und die Säure mit Salzsäure ausgefällt. Die ausgeschiedene krystallinische Säure wurde durch Umkrystallisieren gereinigt und durch die Benzaldehydreaktion, sowie durch ihren Schmelzpunkt von 133° C. als reine Zimmtsäure erkannt. Auch in der eingedampften Mutterlauge konnte keine Benzoesäure gefunden werden, indem auch die zuletzt ausgeschiedenen Anteile der Säure die Benzaldehydreaktion und den Schmelzpunkt der reinen Zimmtsäure zeigten.

Anschliefsend an diese Untersuchungen möchte ich nun noch einen Vorschlag machen, der für die praktische Prüfung des Perubalsams auf fremde Beimischungen nicht ganz ohne Bedeutung sein dürfte. Bekanntlich wurden in neuerer Zeit von M. v. Schmidt, Erban, Mills, Kremel, E. Dietrich und Beckurts & Brüche die Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahlen versuchsweise für die Prüfung der Balsame und Harze verwendet. Die von den verschiedenen Autoren gefundenen Zahlen stimmen aber nicht überein, wie nachfolgende Zahlen beweisen mögen, die ich aus den Helfenberger Annalen von 1887—1891 ausgezogen habe.

	Perubalsam.		
Helfenberg	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1887	30,8	223,6	254,4
1888	44,8	182	226,8
1890	61,8	159,6	221,4
1891	56	170,8	226,8
Kremel	40,4—49,0	181—199	230—240

[1]) E. Schmidt, Jahresber. Chem. 1885, S. 324.

Auch Th. Wimmel[1]) bestimmte diese Zahlen bei drei verschiedenen Handelssorten Perubalsam und fand erstere ebenfalls nicht mit einander übereinstimmend. Er fand:

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Probe No. I	64,6	183	247,6
Probe No. II	70	188	258
Probe No. III	70,4	169	239,4

Was die freie Säure (Säurezahl) anbetrifft, so mag deren Prozentgehalt ziemlich schwanken, da man die Darstellungsweise des Balsams in Berücksichtigung ziehen mufs, welche bekanntlich ziemlich variirt, indem der Balsam gewöhnlich mit Wasser ausgekocht wird, und das Wasser nun bald weggegossen, bald eingedampft und der Rückstand dem Balsam beigemischt wird. Was die Ester- und Verseifungszahlen anbetrifft, so dürften einheitlichere Zahlen erhalten werden, wenn man berücksichtigt, dafs das Harz ebenfalls ein Ester ist, und zwar ein schwer verseifbarer. Jedenfalls sollte die Verseifung eine einheitlichere sein, und zwar sollte sie einerseits verlängert, andererseits sollte mit stärkeren Alkalien operiert werden, als dies bei den üblichen Verfahren der Fall ist.

Da es aber beim Perubalsam von Wichtigkeit ist, das Verhältnis vom flüssigen Ester zum Harzester zu kennen (Beimischungen von fremden Harz oder Verdünnungsflüssigkeiten sind nicht selten), so möchte ich vorschlagen, auf bereits erwähnte Weise (Lösen des Balsams in Aether und Ausschütteln mit Alkali) das Cinnameïn und das Harz zu trennen, und auf schon beschriebene Weise beide Substanzen zu reinigen. In den meisten Fällen würde eine gewichtsanalytische Bestimmung genügen, sollte aber das Gewichtsverhältnis der beiden Substanzen zu einander ein ungewöhnliches sein, so wäre eine getrennte Verseifung von beiden Substanzen zu machen, wobei man beim Harz dasselbe in alkalischer Lösung mit gespannten Wasserdämpfen verseifen könnte.

Die Säurezahl könnte alsdann wie gewöhnlich durch direktes Titrieren ermittelt werden.

[1]) Wimmel, Geschäftsber. v. Caesar & Loretz, Halle a. S.

Chemische Untersuchung der Rinde von *Myroxylon Pereirae.*

Den zweiten Teil meiner Aufgabe bildete die Frage, ob die Inhaltsbestandteile des Perubalsams in der unangeschnittenen und ungeschweelten Rinde des Balsambaumes schon vorgebildet seien, oder nicht. Die Rindenstücke, die mir Herr Prof. Tschirch zur Verfügung stellte, stammten von jungen Stämmchen, die, nach der Rundung zu schliefsen, etwa einen Centimeter im Durchmesser hatten, und die noch nicht angeschnitten worden waren. Bei dieser Dicke ist die primäre Rinde bereits abgestofsen, die sekundäre Rinde hat eine Dicke von 1—1½ cm, ist von gelblich-weifser Farbe und mit zahlreichen gelbbraunen Tüpfelchen durchsetzt, die, wie wir bei der mikroskopischen Untersuchung sehen werden, aus mächtigen Sclereïdennestern bestehen. Aufsen ist diese sekundäre Rinde mit der braunen Borke bedeckt, die ungefähr die Dicke eines Millimeters besitzt. Die Rinde ist nicht geruchlos, sondern besitzt ziemlich intensiven Geruch, der an den des Cumarins erinnert. Wie schon erwähnt, bemerkt Flückiger in seiner Pharmakognosie, die Rinde sei geruchlos und sagt nur von dem Inhalt der Harzräume der Hülsen, derselbe rieche nach Melilotus oder Tonkobohnen. Uebrigens ist dieser cumarinartig riechende Körper in der Rinde in so geringer Menge vorhanden, dafs er aus 1 kg Rinde nicht isoliert werden konnte.

Die gröblich gepulverte Rinde, ca. 1 kg, wurde bei gelinder Wärme getrocknet und sodann mehrmals mit viel Aether ausgezogen. Die gelb gefärbten Aetherauszüge wurden vereinigt, davon etwa ein Drittel genommen und der Aether vorsichtig abgedampft. Es blieb ganz wenig einer gelben, durchsichtigen, harzartigen Substanz zurück, die den intensiven Geruch der Rinde besafs. Dieser Rückstand wurde mit heifsem Wasser behandelt, um eventuell vorhandene Zimmtsäure, Benzoesäure oder Cumarin zu lösen. Das Wasser löste nichts, folglich war die Abwesenheit dieser Körper in der Rinde bewiesen. Ein Teil wurde sodann mit Natronlauge und Kaliumpermanganat erhitzt, es entwickelte sich kein Benzaldehydgeruch, auch nicht, nachdem vorher längere Zeit mit dem Alkali erhitzt worden war behufs Verseifung eventuell vorhandener Ester. Ein anderer Teil dieses Aetherrückstandes wurde mit heifsem Alkohol

behandelt, der etwas davon löste und beim Erkalten in gelblich-weifsen Flocken fallen liefs. Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag etwas über 70° C., ihre Konsistenz war wachsartig. Wahrscheinlich stammte sie aus dem Kork der Rinde und war identisch mit der aus dem Balsam isolierten Substanz (vergl. oben).

Der andere Teil des Aetherauszuges wurde nunmehr mit 2proz. Natronlauge geschüttelt, die sich dabei braun färbte. Nach dem Eindampfen bis auf ein geringes Volumen und Uebersättigen mit Salzsäure schied sich eine braune, harzartige Masse aus, die, weder mit Natronlauge und Kaliumpermanganat erhitzt, die Benzaldehydreaktion gab, noch die Resinotannolreaktion in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali. Auch durch Aether konnte ihr nichts krystallinisches entzogen werden; ebenso war eine Verseifung resultatlos. Da der Perubalsam in Aether fast gänzlich löslich ist, so hätten sich seine Bestandteile in dem ätherischen Auszuge vorfinden müssen. Wie aber die Untersuchung zeigt, ist keiner der Bestandteile des Perubalsams in der unverletzten Rinde des den Balsam liefernden Baumes vorgebildet.

Die mit Aether erschöpfte Rinde wurde nun weiter mit starkem Alkohol ausgezogen, zuerst kalt und nachher auf dem Wasserbade, bis die verschiedenen Auszüge zuletzt nur mehr schwach gelb gefärbt waren, sodann wurden sie vereinigt. Es resultierte eine Flüssigkeit von braun-gelber Farbe, die nach dem Abdunsten des Alkohols etwa 7 g eines braunen, harzartigen Extraktes hinterliefs, welches stark loheartig roch. Eine kleine Probe wurde wieder verseift, aber es konnte nach dem Ausfällen mit Säure kein abgespaltener, krystallinischer Körper erhalten werden. Dieses „Harz", wenn man ihm überhaupt diesen Namen geben darf, schien infolge seines loheartigen Geruchs und der Eigenschaft, in Alkalien löslich und durch Säure wieder ausfällbar zu sein, mehr phlobaphenartiger Natur zu sein.

Der Rest des Extraktes wurde nunmehr mit lauwarmem Wasser mehrmals ausgezogen, die Auszüge filtriert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliefs nach dem Verdunsten einen ganz geringen, weifslichen Rückstand, der sich durch die Rotfärbung beim Behandeln mit Vanillin und konz. Salzsäure als Phloroglucin erwies. Durch Eisenchlorid wurde es violettrot gefärbt, seine Menge

war zu gering zur näheren Charakterisierung. Uebrigens ist Phloroglucin nach Tschirch[1]) in Rinden sehr verbreitet.

Der wässerige Auszug aus dem Extrakt wurde nun vorsichtig eingedampft, wobei sich geringe Mengen von rotbraunem Phlobaphen ausschieden, welches offenbar durch Oxydation von in Lösung befindlicher Gerbsäure enstanden war. Daher wurde das Eindampfen unterbrochen und die wässerige Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt, wobei ein geringer gelbweifser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde ausgewaschen, in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sodann wurde vom ausgefallenen, schwarzen Schwefelblei abfiltriert und das Filtrat durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreit. Die auf diese Weise gereinigte Gerbsäurelösung gab mit Eisenchlorid eine grüne Färbung; sie gehört also zu den Eisen grünenden, leicht zersetzlichen Gerbsäuren, war aber ebenfalls nicht in beträchtlicher Menge vorhanden.

Die Bestandteile, die aus der Rinde isoliert werden konnten, waren also folgende: Eisengrünende, leicht zersetzliche Gerbsäure, phlobaphen- und harzartige, gegen Verseifung indifferente Substanzen, Phloroglucin, wachsartige Substanz, alles aber nur in sehr geringer Menge.

Wie wir aus dem nachfolgenden botanischen Teil ersehen werden, enthält die unverletzte Rinde keine Sekreträume, durch die chemische Untersuchung der Rinde liefs sich kein Bestandteil des Balsams nachweisen, noch überhaupt ein Körper in gröfserer Menge isolieren, folglich ist die Entstehung des Perubalsams noch in Dunkel gehüllt, er ist pathologisches Produkt, wie die Benzoe und wird erst gebildet, nachdem die Rinde weich geklopft und geschweelt worden ist.

Es läfst sich über die Entstehung des Perubalsams höchstens eine Hypothese aufstellen, die sich auf den Gerbstoffcharakter des Perubalsam-Harzes stützt, dafs nämlich infolge des Weichklopfens und Anbrennens massenhafte Gerbstoffansammlung erfolgt, ähnlich wie dies bei den Gallen durch den Stich des Insektes geschieht und dafs dann einerseits aus diesem Gerbstoff und andererseits nach und nach aus dem Inhalte der durch rückschreitende Metamorphoe

[1]) Tschirch, Pringsh. Jahrb. 1885.

gelösten Zellen der Umgebung der ausfliefsende Balsam gebildet werde. Auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen läfst sich aus der Rinde kein Perubalsam ausschmelzen, es ist dieses ebenfalls ein Beweis, dafs der Balsam nicht vorgebildet ist, sondern dafs eben erst durch die Verletzungen eine vermehrte Sekretion im Baume entstehen mufs, die die Bildung des Balsams zur Folge hat. Analogiegründe mit anderen Drogen berechtigen zu der Annahme, dafs diese vermehrte Sekretion zunächst aus einer Gerbstoffansammlung bestehe. Im Zusammenhange damit steht alsdann die Thatsache, dafs das Resinol des Balsams Gerbstoffcharakter besitzt.

II. Botanischer Teil.

Für die anatomische Untersuchung stellte mir Herr Prof. Tschirch sein auf Java gesammeltes und sicher bestimmtes Material zur Verfügung, welches von Bäumen stammte, die noch nicht verletzt worden waren. Nebst ganz jungen Zweigstücken standen mir auch dickere Zweige zur Verfügung, daneben auch Stammstücke von etwa 5 cm Durchmesser, alles in wässeriger Sublimatlösung aufbewahrt, und endlich auch das trockene Rindenmaterial, mit welchem die chemische Untersuchung vorgenommen wurde.

Um die allmälige Entstehung eventuell vorhandener Sekretbehälter successive verfolgen zu können, bearbeitete ich zuerst die jüngsten Zweigstücke, welche die Dicke von $^1/_2$ mm besafsen. Der Querschnitt bietet folgendes Bild:

Durch den primären Bündelkreis wird das Bild in 3 Abschnitte geteilt. Innen ist das zentrale, aus ungefähr isodiametrischen Parenchymzellen gebildete Mark, welches von dem schon erwähnten Bündelring umgeben ist. Aufserhalb desselben liegt die primäre Rinde, gebildet aus Parenchymgewebe und bedeckt mit dem dünnen Epidermalkork. In dieser primären Rinde befinden sich zahlreiche, ziemlich kleine, schizogene Ölbehälter.

Ein weiterer Schnitt wurde durch ein Zweigstück von der Dicke von 1 mm gemacht. Hier hat sich bereits das sekundäre Dickenwachstum geltend gemacht, der Bündelkreis hat sich bedeutend verbreitert, die primäre Rinde ist schmaler geworden. Bei einem weiteren Schnitte durch einen $1^1/_2$ mm dicken Zweig ist durch fortschreitende Korkbildung die primäre Rinde bereits in Zerstörung

begriffen, die Zellen sind gedehnt und teilweise zerrissen, die Ölbehälter haben sich offenbar lysigen erweitert, sind ebenfalls in die Länge gezogen und zum Teil mit Harz angefüllt. Dabei ist der Gefäfsteil mächtiger, die Gefäfse sind weiter geworden und teilweise mit Harz verstopft.

Es wurde weiter durch einen 6 mm dicken Zweig ein Schnitt gemacht. Hier ist die primäre Rinde völlig abgeworfen und mit ihr natürlich die Ölbehälter. Von Sekretbehältern ist nichts mehr zu sehen, nur zerstreut findet man über das ganze Gewebe hin in allen Teilen der Rinde hier und da ein Harzklümpchen. In der sekundären Rinde sind durch Sklerotisierung von Zellen zahlreiche Sklereïdennester gebildet worden, die über das ganze Gewebe hin zerstreut sind. Das Phloemparenchym bildet radiale Reihen. Die Markstrahlen sind ein- oder mehrreihig.

Ein ähnliches Bild bietet ein Schnitt durch die älteste Rinde von der Dicke 1 cm, mit welcher die chemische Untersuchung vorgenommen wurde. Auch hier fehlen die Sekretbehälter vollständig, einzelne braune Harzklümpchen sind über das ganze Gewebe hin zerstreut. Das ganze Phloemparenchym ist mit kleinen Stärkekörnern angefüllt, auch Kalkoxalatkrystalle sind häufig. Die Sklereïdennester sind mächtig und zahlreich.

Die mikrochemische Reaktion auf Phloroglucin mit konz. Salzsäure und Vanillin trat nur schwach auf, ebenso die Gerbstoffreaktion mit Eisenchlorid.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

Der flüssige Teil des Perubalsams, das Cinnameïn, besteht zum gröfsten Teil aus Benzoesäure-Benzylester, und nur zum allerkleinsten Teil aus Zimmtsäure-Benzylester. Styracin und freier Benzylalkohol konnten nicht nachgewiesen werden, ebensowenig Zimmtsäure-Phenylpropylester.

Nachgewiesen aber wurden freie Zimmtsäure und Vanillin, dagegen nicht freie Benzoesäure.

Das Harz ist ein Ester. Durch Verseifung wird derselbe in Zimmtsäure neben wenig Benzoesäure und in einen gerbstoffartigen Harzalkohol, das Peruresinotannol gespalten von der Formel $C_{18} H_{20} O_5$.

Aus ihm wurden folgende Derivate dargestellt:

1. Peruresinotannolkalium $C_{18} H_{19} O_5 K$
2. Acetylderivat $C_{18} H_{19} O_5 CH_3 CO$
3. Benzoylderivat $C_{18} H_{19} O_5 C_6 H_5 CO$
4. Cinnamylderivat.

Konzentrierte Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure, schwächere Salpetersäure zu Pikrinsäure. Brom liefert stark bromhaltige Derivate.

Die Rinde enthält Phloroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene, Spuren von Wachs, nicht verseifbares „Harz" (Phlobaphen?), alles aber nur in sehr geringer Menge.

Die Rinde älterer Zweige enthält keine Sekretbehälter, die in der primären Rinde der sehr dünnen Zweigenden enthaltenen werden mit derselben abgeworfen.

Der Perubalsam ist, wie die Benzoe, pathologisches Produkt.